

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
14. Oktober 2004 (14.10.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2004/087705 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C07D 487/04,  
A01N 43/90

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/003102

(22) Internationales Anmeldedatum:  
24. März 2004 (24.03.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
103 14 760.8 31. März 2003 (31.03.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): BASF AKTIENGESellschaft [DE/DE];  
67065 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): TORMO I BLASCO,  
Jordi [ES/DE]; Karl-Benz-Str. 10-3, 69514 Laudenbach  
(DE). BLETNER, Carsten [DE/DE]; Richard-Wag-  
ner-Str. 48, 68165 Mannheim (DE). MÜLLER, Bernd  
[DE/DE]; Stockingerstr. 7, 67227 Frankenthal (DE).  
GEWEHR, Markus [DE/DE]; Goethestr. 21, 56288  
Kastellaun (DE). GRAMMENOS, Wassilios [GR/DE];  
Alexander-Fleming-Str. 13, 67071 Ludwigshafen (DE).  
GROTE, Thomas [DE/DE]; Im Höhnhausen, 67157

Wachenheim (DE). GYPSEr, Andreas [DE/DE]; B 4.4,  
68159 Mannheim (DE). RHEINHEIMER, Joachim  
[DE/DE]; Merziger Str. 24, 67063 Ludwigshafen  
(DE). SCHÄFER, Peter [DE/DE]; Römerstr. 1, 67308  
Ottersheim (DE). SCHIEWECK, Frank [DE/DE];  
Lindenweg 4, 67258 Hessheim (DE). SCHWÖGLER,  
Anja [DE/DE]; Heinrich-Lanz-Str. 3, 68165 Mannheim  
(DE). SCHERER, Marla [DE/DE]; Hermann-Jür-  
gens-Str.30, 76829 Landau (DE). STRATHMANN,  
Siegfried [DE/DE]; Donnersbergstr. 9, 67117 Limburg-  
erhof (DE). SCHÖFL, Ulrich [DE/DE]; Erlenstrasse 8,  
68782 Brühl (DE). STIERL, Reinhard [DE/DE]; Jahnstr.  
8, 67251 Freinsheim (DE).

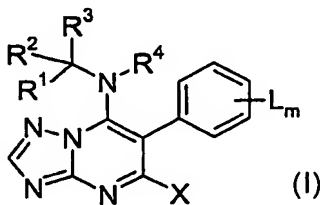
(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-  
SELLSCHAFT; 67065 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,  
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,  
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,  
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,  
PI, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,  
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,  
ZW.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: 7-ALKENYLAMINO-TRIAZOLOPYRIMIDINES, METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF AND USE  
THEREOF IN CONTROLLING HARMFUL FUNGI AND SUBSTANCES CONTAINING SAID TRIAZOLOPYRIMIDINES

(54) Bezeichnung: 7-ALKENYLAMINO-TRIAZOLOPYRIMIDINE, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE  
VERWENDUNG ZUR BEKÄMPFUNG VON SCHADPILZEN SOWIE SIE ENTHALTENDE MITTEL



(57) Abstract: The invention relates to 7-alkenylamino-triazolopyrimidines of formula (I) wherein the substituents have the following meaning: L represents halogen, alkyl, halogenalkyl, alkoxy, amino, NHR or NR<sub>2</sub>; R represents alkyl or alkyl-carbonyl; m represents 1, 2, 3, 4 or 5; X represents halogen, cyano, alkyl, halogenalkyl or alkoxy; R<sup>1</sup> represents alkyl or halogenalkyl; R<sup>2</sup> represents hydrogen, alkyl or halogenalkyl; R<sup>3</sup> represents alkenyl which is unsubstituted or partially or totally halogenated or can be substituted according to the description; R<sup>4</sup> represents hydrogen or alkyl, R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup> can form, together with the nitrogen atom whereon they are bound, a five or six-membered unsaturated ring which can be interrupted by an atom from the groups O, N and S and/or can include one or several substituents.

The invention also relates to methods for producing said compounds, agents containing said compounds and the use thereof in controlling plant pathogenic harmful fungi.

(57) Zusammenfassung: 7-Alkenylamino-Triazolopyrimidine der Formel (I) in der die Substituenten folgende Bedeutung haben: L Halogen, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Amino, NHR oder NR<sub>2</sub>; R Alkyl oder Alkyl carbonyl; m 1, 2, 3, 4 oder 5; X Halogen, Cyano, Alkyl, Halogenalkyl oder Alkoxy; R<sup>1</sup> Alkyl oder Halogenalkyl; R<sup>2</sup> Wasserstoff, Alkyl oder Halogenalkyl; R<sup>3</sup> Alkenyl, welches unsubstituiert oder partiell oder vollständig halogeniert sein oder gemäß der Beschreibung substituiert sein kann; R<sup>4</sup> Wasserstoff oder Alkyl, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> können auch zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen fünf- oder sechsgliedrigen ungesättigten Ring bilden, der durch ein Atom aus der Gruppe O, N und S unterbrochen sein und/oder einen oder mehrere Substituenten tragen kann; Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen, sie enthaltende Mittel sowie ihre Verwendung zur Bekämpfung von pflanzenpathogenen Schadpilzen.

WO 2004/087705 A1



(84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

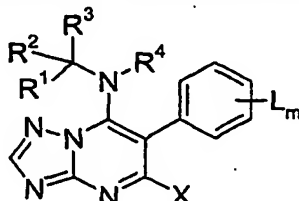
AP20 Rec'd PCT/PTO 15 MAY 2006

7-Alkenylamino-Triazolopyrimidine, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Bekämpfung von Schadpilzen sowie sie enthaltende Mittel

# Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft 7-alkenylamino-Triazolopyrimidine der Formel I



in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

- 10 L unabhängig voneinander Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, Amino, NHR oder NR<sub>2</sub>,
- R C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylcarbonyl;
- 15 m 1, 2, 3, 4 oder 5;
- X Halogen, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy;
- R<sup>1</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Halogenalkyl;
- 20 R<sup>2</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Halogenalkyl;
- R<sup>3</sup> C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl, welches unsubstituiert oder partiell oder vollständig halogeniert sein oder eine bis drei Gruppen R<sup>a</sup> tragen kann:
- 25 R<sup>a</sup> Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylcarbonyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy carbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylamino, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylamino, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyloxy, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkinyloxy oder C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl,
- 30 wobei diese aliphatischen oder alicyclischen Gruppen ihrerseits partiell oder vollständig halogeniert sein oder eine bis drei Gruppen R<sup>b</sup> tragen können:
- 35 R<sup>b</sup> Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, Mercapto, Amino, Carboxyl, Aminocarbonyl, Aminothiocarbonyl, Alkyl, Haloalkyl, Alkenyl, Alkenyloxy, Alkinyloxy, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Alkylamino, Dialkylamino,

## 2

Formyl, Alkylcarbonyl, Alkylsulfonyl, Alkylsulfoxyl, Alkoxy carbonyl, Alkylcarbonyloxy, Alkylaminocarbonyl, Dialkylaminocarbonyl, Alkylaminothiocarbonyl, Dialkylaminothiocarbonyl, wobei die Alkylgruppen in diesen Resten 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthalten und die genannten Alkenyl- oder Alkinygruppen in diesen Resten 2 bis 8 Kohlenstoffatome enthalten;

R<sup>4</sup> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkyl,

R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> können auch zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen fünf- oder sechsgliedrigen ungesättigten Ring bilden, der einen oder mehrere Substituenten R<sup>a</sup> tragen kann.

Außerdem betrifft die Erfindung Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen, sie enthaltende Mittel sowie ihre Verwendung zur Bekämpfung von pflanzenpathogenen Schadpilzen.

Aus EP-A 71 792 und EP-A 550 113 sind 6-Phenyl-7-amino-triazolopyrimidine allgemein bekannt. Die in den genannten Schriften beschriebenen Verbindungen sind zur Bekämpfung von Schadpilzen bekannt.

Ihre Wirkung ist jedoch in vielen Fällen nicht zufriedenstellend. Davon ausgehend, liegt der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, Verbindungen mit verbesserter Wirkung und/oder verbreitertem Wirkungsspektrum bereitzustellen.

Demgemäss wurden die eingangs definierten Verbindungen gefunden. Des weiteren wurden Verfahren und Zwischenprodukte zu ihrer Herstellung, sie enthaltende Mittel sowie Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen unter Verwendung der Verbindungen I gefunden.

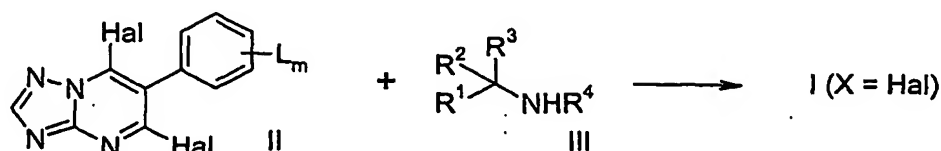
Die Verbindungen der Formel I unterscheiden sich von den aus den oben genannten Schriften durch die Ausgestaltung der Alkenylgruppe in der 7-Position des Triazolopyrimidin-Gerüsts, die am  $\alpha$ -C-Atom eine Verzweigung aufweist.

Die Verbindungen der Formel I weisen eine gegenüber den bekannten Verbindungen erhöhte Wirksamkeit gegen Schadpilze auf.

Die erfindungsgemässen Verbindungen können auf verschiedenen Wegen erhalten werden. Vorteilhaft werden sie durch Umsetzung von Dihalogentriazolopyrimidinen der Formel II, in der Hal für ein Halogenatom, wie Brom oder, insbesondere Chlor, mit

## 3

Aminen der Formel III unter allgemein aus WO 98/46608 bekannten Bedingungen erhalten.



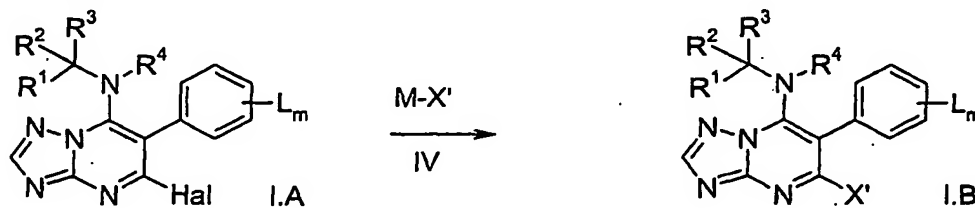
Die Umsetzung von II mit Aminen III wird vorteilhaft bei 0°C bis 70°C, bevorzugt 10°C bis 35°C durchgeführt, vorzugsweise in Anwesenheit eines inerten Lösungsmittels, wie Ether, z. B. Dioxan, Diethylether oder insbesondere Tetrahydrofuran, halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Dichlormethan und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Toluol.

- Die Verwendung einer Base, wie tertiäre Amine, beispielsweise Triethylamin oder anorganischen Basen, wie Kaliumcarbonat ist bevorzugt; auch überschüssiges Amin der Formel III kann als Base dienen.

Amine der Formel III sind z.T. bekannt oder können nach bekannten Methoden hergestellt werden, beispielsweise aus den entsprechenden Alkoholen über die Tosylate und Phthalimide [vgl. J. Am. Chem. Soc., Bd. 117, S. 7025 (1995); WO 93/20804], durch Reduktion der entsprechenden Nitrile [vgl. Heterocycles, Bd. 35, S. 2 (1993); Synthetic Commun. Bd. 25, S. 413 (1995); Tetrahedron Lett., S. 2933 (1995)], oder reduktive Aminierung von Ketonen [vgl. J. Am. Chem. Soc., Bd. 122, S. 9556 (2000); Org. Lett. S. 731 (2001); J. Med. Chem., S. 1566 (1988)], aus den entsprechenden Halogeniden [vgl. Synthesis, S. 150 (1995)] und ggf. anschließender Alkylierung. Der Aufbau der Gruppe CR<sup>1</sup>R<sup>2</sup> kann gegebenenfalls durch Grignard-Reaktion an entsprechenden Nitrilen oder Carbonsäureanhydriden erfolgen [vgl. J. Org. Chem., S. 5056 (1992)]. Amine der Formel III sind auch auf dem aus WO 02/088125 bekannten Weg zugänglich.

Verbindungen der Formel I, in der X für Halogen, insbesondere Chlor, steht (Formel I.A), sind ein bevorzugter Gegenstand der Erfindung.

Verbindungen der Formel I, in der X Cyano oder C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy bedeutet (Formel I.B), können vorteilhaft aus Verbindungen I, in der X Halogen [Hal], bevorzugt Chlor bedeutet, hergestellt werden, welche Formel I.A entsprechen.



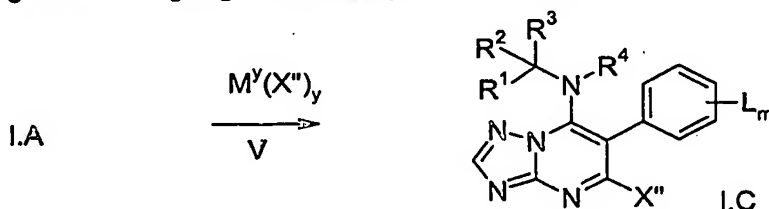
Verbindungen I.A werden mit Verbindungen M-X' (Formel IV) zu Verbindungen I.B umgesetzt. Verbindungen IV stellen je nach der Bedeutung der einzuführenden Gruppe X' ein anorganisches Cyanid oder ein Alkoxylat dar. Die Umsetzung erfolgt vorteilhaft in Anwesenheit eines inerten Lösungsmittels. Das Kation M in Formel IV hat geringe Bedeutung; aus praktischen Gründen sind üblicherweise Ammonium-, Tetraalkylammonium- oder Alkali- oder Erdalkalimetallsalze bevorzugt.

Üblicherweise liegt die Reaktionstemperatur bei 0 bis 120°C, bevorzugt bei 10 bis 40°C [vgl. J. Heterocycl. Chem., Bd.12, S. 861-863 (1975)].

Geeignete Lösungsmittel umfassen Ether, wie Dioxan, Diethylether und, bevorzugt Tetrahydrofuran, halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Dichlormethan und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Toluol.

Verbindungen I, in denen X für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl steht (Formel I.C), können vorteilhaft ausgehend von Ausgangsstoffen der Formel I.A auf den nachfolgend skizzierten Routen hergestellt werden.

Verbindungen der Formel I.C, in denen X" C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl bedeutet, können durch Kupplung von 5-Halogentriazolopyrimidinen der Formel I.A, mit metallorganischen Reagenzien der Formel V erhalten werden. In einer Ausführungsform dieses Verfahrens erfolgt die Umsetzung unter Übergangsmetallkatalyse, wie Ni- oder Pd-Katalyse.



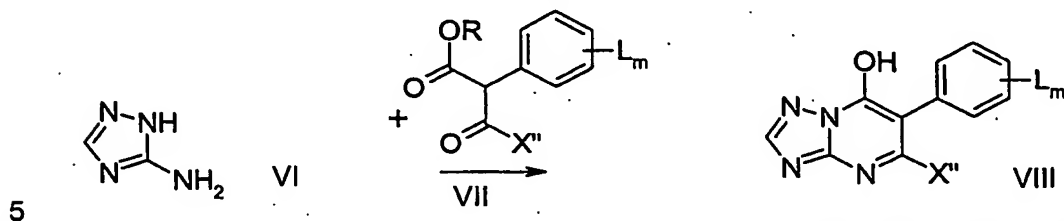
In Formel V steht X" für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl und M für ein Metallion der Wertigkeit Y, wie beispielsweise B, Zn oder Sn. Diese Reaktion kann beispielsweise analog folgender Methoden durchgeführt werden: J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, 1187 (1994), ebenda 1, 2345 (1996); WO 99/41255; Aust. J. Chem., Bd. 43, S.733 (1990); J. Org. Chem., Bd. 43, S.358 (1978); J. Chem. Soc. Chem. Commun. S.866 (1979); Tetrahedron Lett., Bd. 34, S.8267 (1993); ebenda, Bd. 33, S.413 (1992).

Verbindungen der Formel I, in denen X für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl steht (Formel I.C), können vorteilhaft auch durch folgenden Syntheseweg erhalten werden:

Ausgehend von 5-Aminotriazol VI und dem Ketoester VII werden die 5-Alkyl-7-hydroxy-6-phenyltriazolopyrimidine VIII erhalten. In Formel VII steht R für eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, insbesondere für Methyl oder Ethyl. Durch Verwendung der leicht zugängli-

## 5

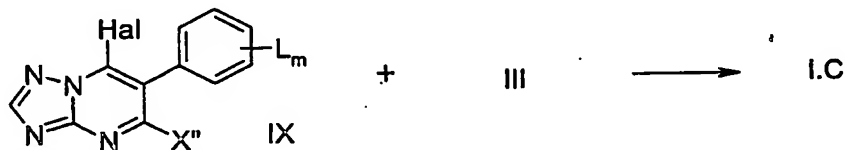
chen 2-Phenylacetessigestern VIIa mit  $X''=CH_3$  werden die 5-Methyl-7-hydroxy-6-phenyltriazolopyrimidine erhalten [vgl. Chem. Pharm. Bull., 9, 801, (1961)]. 5-Amino-triazol VI ist kommerziell erhältlich. Die Herstellung der Ausgangsverbindungen VII erfolgt vorteilhaft unter den aus EP-A 10 02 788 bekannten Bedingungen.



Die so erhaltenen 5-Alkyl-7-hydroxy-6-phenyltriazolopyrimidine VIII werden mit Halogenierungsmitteln [HAL] zu 7-Halogenotriazolopyrimidinen der Formel IX umgesetzt.



- 10 Bevorzugt werden Chlorierungs- oder Bromierungsmittel wie Phosphoroxybromid, Phosphoroxychlorid, Thionylchlorid, Thionylbromid oder Sulfurylchlorid eingesetzt. Die Umsetzung kann in Substanz oder in Gegenwart eines Lösungsmittels durchgeführt werden. Übliche Reaktionstemperaturen betragen von 0 bis 150°C oder vorzugsweise von 80 bis 125°C.



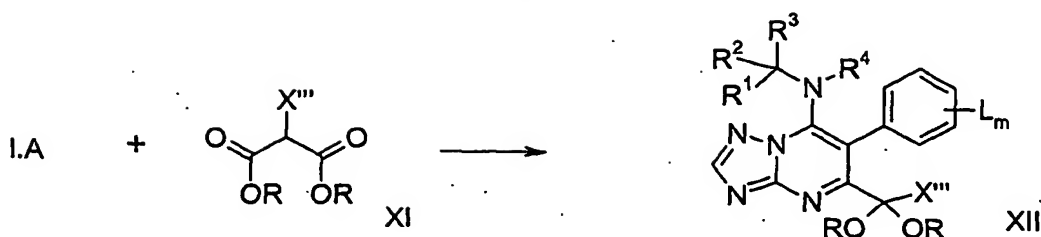
- 15 Die Umsetzung von IX mit Aminen III wird vorteilhaft bei 0°C bis 70°C, bevorzugt 10°C bis 35°C durchgeführt, vorzugsweise in Anwesenheit eines inerten Lösungsmittels, wie Ether, z. B. Dioxan, Diethylether oder insbesondere Tetrahydrofuran, halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Dichlormethan und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Toluol [vgl. WO 98/46608].

20

Die Verwendung einer Base, wie tertiäre Amine, beispielsweise Triethylamin oder anorganischen Basen, wie Kaliumcarbonat ist bevorzugt; auch überschüssiges Amin der Formel III kann als Base dienen.

25

Verbindungen der Formel I.C, können alternativ auch aus Verbindungen I.A und Malonaten der Formel XI hergestellt werden. In Formel XI bedeuten  $X'''$  Wasserstoff,  $C_1$ - $C_3$ -Alkyl oder  $C_1$ - $C_3$ -Halogenalkyl und R  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl. Sie werden zu Verbindungen der Formel XII umgesetzt und zu Verbindungen I.C decarboxyliert [vgl. US 5 994 360].



Die Malonate XI sind in der Literatur bekannt [J. Am. Chem. Soc., Bd. 64, 2714 (1942); J. Org. Chem., Bd. 39, 2172 (1974); Helv. Chim. Acta, Bd. 61, 1565 (1978)] oder können gemäß der zitierten Literatur hergestellt werden.

5

Die anschließende Verseifung des Esters XII erfolgt unter allgemein üblichen Bedingungen, in Abhängigkeit der verschiedenen Strukturelemente kann die alkalische oder die saure Verseifung der Verbindungen XII vorteilhaft sein. Unter den Bedingungen der Esterverseifung kann die Decarboxylierung zu I.C bereits ganz oder teilweise erfolgen.



10

Die Decarboxylierung erfolgt üblicherweise bei Temperaturen von 20°C bis 180°C, vorzugsweise 50°C bis 120°C, in einem inerten Lösungsmittel, gegebenenfalls in Gegenwart einer Säure.

- 15 Geeignete Säuren sind Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Ameisensäure, Essigsäure, p-Toluolsulfonsäure. Geeignete Lösungsmittel sind Wasser, aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Cyclohexan und Petrolether, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, o-, m- und p-Xylol, halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid, Chloroform und Chlorbenzol, Ether wie Diethylether, Diisopropyl-  
 20 ether, tert.-Butylmethylether, Dioxan, Anisol und Tetrahydrofuran, Nitrile wie Acetonitril und Propionitril, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Diethylketon und tert.-Butylmethylketon, Alkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol und tert.-Butanol, sowie Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid und Dimethylacetamid, besonders bevorzugt wird die Reaktion in Salzsäure oder Essigsäure durchgeführt. Es  
 25 können auch Gemische der genannten Lösungsmittel verwendet werden.

- Die Reaktionsgemische werden in üblicher Weise aufgearbeitet, z.B. durch Mischen mit Wasser, Trennung der Phasen und gegebenenfalls chromatographische Reinigung der Rohprodukte. Die Zwischen- und Endprodukte fallen z.T. in Form farbloser oder  
 30 schwach bräunlicher, zäher Öle an, die unter vermindertem Druck und bei mäßig erhöhter Temperatur von flüchtigen Anteilen befreit oder gereinigt werden. Sofern die Zwischen- und Endprodukte als Feststoffe erhalten werden, kann die Reinigung auch durch Umkristallisieren oder Digerieren erfolgen.



Sofern einzelne Verbindungen I nicht auf den voranstehend beschriebenen Wegen zugänglich sind, können sie durch Derivatisierung anderer Verbindungen I hergestellt werden.

- 5    Sofern bei der Synthese Isomerengemische anfallen, ist im allgemeinen jedoch eine Trennung nicht unbedingt erforderlich, da sich die einzelnen Isomere teilweise während der Aufbereitung für die Anwendung oder bei der Anwendung (z.B. unter Licht-, Säure- oder Baseneinwirkung) ineinander umwandeln können. Entsprechende Umwandlungen können auch nach der Anwendung, beispielsweise bei der Behandlung von Pflanzen in  
10 der behandelten Pflanze oder im zu bekämpfenden Schadpilz erfolgen.

Bei den in den vorstehenden Formeln angegebenen Definitionen der Symbole wurden Sammelbegriffe verwendet, die allgemein repräsentativ für die folgenden Substituenten stehen:

15

Halogen: Fluor, Chlor, Brom und Jod;

20

Alkyl: gesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 4, 6 oder 8 Kohlenstoffatomen, z.B. C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methyl-propyl, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Di-methylpropyl, 1-Ethylpropyl, Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl und 1-Ethyl-2-methylpropyl;

25

30

Halogenalkyl: geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 2, 4 oder 6 Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), wobei in diesen Gruppen teilweise oder vollständig die Wasserstoffatome durch Halogenatome wie vorstehend genannt ersetzt sein können: Insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkyl wie Chlormethyl, Brommethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlorfluormethyl, Dichlorfluormethyl, Chlordifluormethyl, 1-Chlorethyl, 1-Bromethyl, 1-Fluorethyl, 2-Fluorethyl, 2,2-Difluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Chlor-2-fluorethyl, 2-Chlor-2,2-difluorethyl, 2,2-Dichlor-2-fluorethyl, 2,2,2-Trichlorethyl, Pentafluorethyl oder 1,1,1-Trifluorprop-2-yl;

35

40

Alkenyl: ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 4, 6, 8 oder 10 Kohlenstoffatomen und einer oder zwei Doppelbindungen in beliebiger Position, z.B. C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl wie Ethenyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl, 1-Methylethenyl, 1-Butenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, 1-Methyl-1-propenyl, 2-Methyl-1-propenyl, 1-Methyl-2-propenyl, 2-Methyl-2-propenyl, 1-Pentenyl, 2-Pentenyl, 3-Pentenyl, 4-Pentenyl, 1-Me-

- thyl-1-butenyl, 2-Methyl-1-butenyl, 3-Methyl-1-butenyl, 1-Methyl-2-butenyl, 2-Methyl-2-butenyl, 3-Methyl-2-butenyl, 1-Methyl-3-butenyl, 2-Methyl-3-butenyl, 3-Methyl-3-butenyl, 1,1-Dimethyl-2-propenyl, 1,2-Dimethyl-1-propenyl, 1,2-Dimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1propenyl, 1-Ethyl-2-propenyl, 1-Hexenyl, 2-Hexenyl, 3-Hexenyl, 4-Hexenyl, 5-Hexenyl, 1-Methyl-1-pentenyl, 2-Methyl-1-pentenyl, 3-Methyl-1-pentenyl, 4-Methyl-1-pentenyl, 1-Methyl-2-pentenyl, 2-Methyl-2-pentenyl, 3-Methyl-2-pentenyl, 4-Methyl-2-pentenyl, 1-Methyl-3-pentenyl, 2-Methyl-3-pentenyl, 3-Methyl-3-pentenyl, 4-Methyl-3-pentenyl, 1-Methyl-4-pentenyl, 2-Methyl-4-pentenyl, 3-Methyl-4-pentenyl, 4-Methyl-4-pentenyl, 1,1-Dimethyl-2-butenyl, 1,1-Dimethyl-3-butenyl, 1,2-Dimethyl-1-butenyl, 1,2-Dimethyl-2-butenyl, 1,2-Dimethyl-3-butenyl, 1,3-Dimethyl-1-butenyl, 1,3-Dimethyl-2-butenyl, 1,3-Dimethyl-3-butenyl, 2,2-Dimethyl-3-butenyl, 2,3-Dimethyl-1-butenyl, 2,3-Dimethyl-2-butenyl, 2,3-Dimethyl-3-butenyl, 3,3-Dimethyl-1-butenyl, 3,3-Dimethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-1-butenyl, 1-Ethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-3-butenyl, 2-Ethyl-1-butenyl, 2-Ethyl-2-butenyl, 2-Ethyl-3-butenyl, 1,1,2-Trimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1-methyl-2-propenyl, 1-Ethyl-2-methyl-1-propenyl und 1-Ethyl-2-methyl-2-propenyl;

Alkenylen: ungesättigte, geradkettige Kohlenwasserstoffreste mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen und einer Doppelbindungen in beliebiger Position.

- 20 Sofern  $R^1$  und  $R^2$  verschieden sind, stellt das die Gruppen  $R^1$  bis  $R^3$  tragende C-Atom ein Chiralitätszentrum dar. In dem Umfang der vorliegenden Erfindung sind die (R)- und (S)-Isomere und die Razemate der Verbindungen der Formel I eingeschlossen.

- 25 Die besonders bevorzugten Ausführungsformen der Zwischenprodukte in Bezug auf die Variablen entsprechen denen der Reste  $L_m$ ,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  und X der Formel I.

- 30 Im Hinblick auf ihre bestimmungsgemäße Verwendung der Triazolopyrimidine der Formel I sind die folgenden Bedeutungen der Substituenten, und zwar jeweils für sich allein oder in Kombination, besonders bevorzugt:

Verbindungen I werden bevorzugt, in denen  $R^1$  für Methyl oder Halogenmethyl, wie Trifluormethyl, steht.

- 35 Ein weiterer bevorzugter Gegenstand sind Verbindungen I, in denen  $R^2$  Wasserstoff ist.

- Bevorzugt sind Verbindungen I, in denen  $R^3$  für geradkettiges oder verzweigtes  $C_2$ - $C_{10}$ -Alkenyl steht, welches unsubstituiert oder partiell oder vollständig halogeniert sein und/oder eine bis drei  $C_1$ - $C_3$ -Alkoxygruppen tragen kann. Ein besonders bevorzugter Gegenstand sind Verbindungen I, in denen  $R^3$  für geradkettiges oder verzweigtes  $C_2$ - $C_{10}$ -Alkenyl steht, welches unsubstituiert ist.
- 40

Gleichermaßen bevorzugt sind Verbindungen I, in denen  $R^3$  und  $R^4$  gemeinsam eine  $C_3$ - $C_4$ -Alkenylenkette bilden, die durch eine oder zwei Methyl- oder Halogenmethylgruppen substituiert sein kann.

5

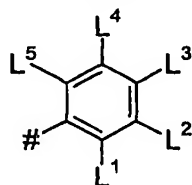
Insbesondere werden Verbindungen I bevorzugt, in denen  $R^4$  Wasserstoff bedeutet.

Gleichermaßen bevorzugt sind Verbindungen I, in denen  $R^4$  für Methyl oder Ethyl steht.

- 10 Bevorzugt werden Verbindungen I, in denen mindestens eine Gruppe L orthoständig zu der Verknüpfungsstelle mit dem Triazolopyrimidin-Gerüst steht; insbesondere solche, in denen der Index m den Wert 1, 2 oder 3 aufweist.

- 15 Verbindungen I werden bevorzugt, in denen  $L_m$  Fluor, Chlor, Methyl,  $C_1$ -Halogenalkyl, Methoxy, Amino, NHR oder  $NR_2$ , worin R Methyl oder Acetyl ist, bedeutet.

Außerdem werden Verbindungen I besonders bevorzugt, in denen die durch  $L_m$  substituierte Phenylgruppe für die Gruppe A



A

- 20 steht, worin # die Verknüpfungsstelle mit dem Triazolopyrimidin-Gerüst ist und

$L^1$  Fluor, Chlor,  $CH_3$  oder  $CF_3$ ;

$L^2, L^4$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder Fluor;

25

$L^3$  Wasserstoff, Fluor, Chlor,  $CH_3$ ,  $OCH_3$ , Amino, NHR oder  $NR_2$ ; und

$L^5$  Wasserstoff, Chlor, Fluor oder  $CH_3$  bedeuten.

- 30 Besonders bevorzugt sind Verbindungen I, in denen  $L_m$  für eine der folgenden Substituentenkombinationen steht: 2-Fluor-6-chlor, 2,6-Difluor, 2,6-Dichlor, 2-Fluor-6-methyl, 2,4,6-Trifluor, 2,6-Difluor-4-methoxy, Pentafluor, 2-Methyl-4-fluor, 2-Trifluormethyl, 2-Methoxy-6-fluor, 2-Chlor, 2-Fluor, 2,4-Difluor, 2-Fluor-4-chlor, 2-Chlor-4-fluor, 2,3-Difluor, 2,5-Difluor, 2,3,4-Trifluor, 2-Methyl, 2,4-Dimethyl, 2-Methyl-4-chlor, 2-Fluor-4-methyl, 2,6-Dimethyl, 2,4,6-Trimethyl, 2,6-Difluor-4-methyl, 2-Trifluormethyl-4-fluor, 2-Trifluormethyl-5-fluor oder 2-Trifluormethyl-5-chlor.
- 35

Verbindungen I werden besonders bevorzugt, in denen X Halogen oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, wie Chlor oder Methyl, insbesondere Chlor bedeutet.

5 Insbesondere sind im Hinblick auf ihre Verwendung die in den folgenden Tabellen zusammengestellten Verbindungen I bevorzugt. Die in den Tabellen für einen Substituenten genannten Gruppen stellen außerdem für sich betrachtet, unabhängig von der Kombination, in der sie genannt sind, eine besonders bevorzugte Ausgestaltung des betreffenden Substituenten dar.

10

Tabelle 1

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L<sub>m</sub> 2-Fluor-6-chlor und R<sup>2</sup> Wasserstoff bedeuten und die Kombination von R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

15

Tabelle 2

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L<sub>m</sub> 2,6-Difluor und R<sup>2</sup> Wasserstoff bedeuten und die Kombination von R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

20

Tabelle 3

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L<sub>m</sub> 2,6-Dichlor und R<sup>2</sup> Wasserstoff bedeuten und die Kombination von R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

25

Tabelle 4

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L<sub>m</sub> 2-Fluor-6-methyl und R<sup>2</sup> Wasserstoff bedeuten und die Kombination von R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

30

Tabelle 5

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L<sub>m</sub> 2,4,6-Trifluor und R<sup>2</sup> Wasserstoff bedeuten und die Kombination von R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

35

Tabelle 6

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L<sub>m</sub> 2,6-Difluor-4-methoxy und R<sup>2</sup> Wasserstoff bedeuten und die Kombination von R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

40

## Tabelle 7

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor,  $L_m$  Pentafluor und  $R^2$  Wasserstoff bedeuten und die Kombination von  $R^1$ ,  $R^3$  und  $R^4$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

5

## Tabelle 8

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor,  $L_m$  2-Methyl-4-fluor und  $R^2$  Wasserstoff bedeuten und die Kombination von  $R^1$ ,  $R^3$  und  $R^4$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

10

## Tabelle 9

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor,  $L_m$  2-Trifluormethyl und  $R^2$  Wasserstoff bedeuten und die Kombination von  $R^1$ ,  $R^3$  und  $R^4$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

15

## Tabelle 10

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor,  $L_m$  2-Methoxy-6-fluor und  $R^2$  Wasserstoff bedeuten und die Kombination von  $R^1$ ,  $R^3$  und  $R^4$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

20

## Tabelle 11

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor,  $L_m$  2-Chlor und  $R^2$  Wasserstoff bedeuten und die Kombination von  $R^1$ ,  $R^3$  und  $R^4$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

25

## Tabelle 12

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor,  $L_m$  2-Fluor und  $R^2$  Wasserstoff bedeuten und die Kombination von  $R^1$ ,  $R^3$  und  $R^4$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

30

## Tabelle 13

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor,  $L_m$  2,4-Difluor und  $R^2$  Wasserstoff bedeuten und die Kombination von  $R^1$ ,  $R^3$  und  $R^4$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

35

## Tabelle 14

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor,  $L_m$  2-Fluor-4-chlor und  $R^2$  Wasserstoff bedeuten und die Kombination von  $R^1$ ,  $R^3$  und  $R^4$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

40

## Tabelle 15

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor,  $L_m$  2-Chlor-4-fluor und  $R^2$  Wasserstoff bedeuten und die Kombination von  $R^1$ ,  $R^3$  und  $R^4$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

5

## Tabelle 16

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor,  $L_m$  2,3-Difluor und  $R^2$  Wasserstoff bedeuten und die Kombination von  $R^1$ ,  $R^3$  und  $R^4$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

10

## Tabelle 17

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor,  $L_m$  2,5-Difluor und  $R^2$  Wasserstoff bedeuten und die Kombination von  $R^1$ ,  $R^3$  und  $R^4$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

15

## Tabelle 18

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor,  $L_m$  2,3,4-Trifluor und  $R^2$  Wasserstoff bedeuten und die Kombination von  $R^1$ ,  $R^3$  und  $R^4$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

20

## Tabelle 19

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor,  $L_m$  2-Methyl und  $R^2$  Wasserstoff bedeuten und die Kombination von  $R^1$ ,  $R^3$  und  $R^4$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

25

## Tabelle 20

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor,  $L_m$  2,4-Dimethyl und  $R^2$  Wasserstoff bedeuten und die Kombination von  $R^1$ ,  $R^3$  und  $R^4$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

30

## Tabelle 21

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor,  $L_m$  2-Methyl-4-chlor und  $R^2$  Wasserstoff bedeuten und die Kombination von  $R^1$ ,  $R^3$  und  $R^4$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

35

## Tabelle 22

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor,  $L_m$  2-Fluor-4-methyl und  $R^2$  Wasserstoff bedeuten und die Kombination von  $R^1$ ,  $R^3$  und  $R^4$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

40

## Tabelle 23

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor,  $L_m$  2,6-Dimethyl und  $R^2$  Wasserstoff bedeuten und die Kombination von  $R^1$ ,  $R^3$  und  $R^4$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

5

## Tabelle 24

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor,  $L_m$  2,4,6-Trimethyl und  $R^2$  Wasserstoff bedeuten und die Kombination von  $R^1$ ,  $R^3$  und  $R^4$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

10

## Tabelle 25

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor,  $L_m$  2,6-Difluor-4-methyl und  $R^2$  Wasserstoff bedeuten und die Kombination von  $R^1$ ,  $R^3$  und  $R^4$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

15

## Tabelle 26

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor,  $L_m$  2-Trifluormethyl-4-fluor und  $R^2$  Wasserstoff bedeuten und die Kombination von  $R^1$ ,  $R^3$  und  $R^4$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

20

## Tabelle 27

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor,  $L_m$  2-Trifluormethyl-5-fluor und  $R^2$  Wasserstoff bedeuten und die Kombination von  $R^1$ ,  $R^3$  und  $R^4$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

25

## Tabelle 28

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor,  $L_m$  2-Trifluormethyl-5-chlor und  $R^2$  Wasserstoff bedeuten und die Kombination von  $R^1$ ,  $R^3$  und  $R^4$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

30

## Tabelle A

Nr.	$R^1$	$R^3$	$R^4$
A-1	$CH_3$	$CH=CH_2$	H
A-2	$CH_3$	$CH=CH_2$	$CH_3$
A-3	$CH_3$	$CH=CH_2$	$CH_2CH_3$
A-4	$CH_3$	$C(CH_3)=CH_2$	H
A-5	$CH_3$	$C(CH_3)=CH_2$	$CH_3$
A-6	$CH_3$	$C(CH_3)=CH_2$	$CH_2CH_3$

Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
A-7	CH <sub>3</sub>	CH=CHCH <sub>3</sub>	H
A-8	CH <sub>3</sub>	CH=CHCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
A-9	CH <sub>3</sub>	CH=CHCH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-10	CH <sub>3</sub>	CH=CHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H
A-11	CH <sub>3</sub>	CH=CHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
A-12	CH <sub>3</sub>	CH=CHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-13	CH <sub>3</sub>	CH=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H
A-14	CH <sub>3</sub>	CH=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
A-15	CH <sub>3</sub>	CH=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-16	CH <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> )=CHCH <sub>3</sub>	H
A-17	CH <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> )=CHCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
A-18	CH <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> )=CHCH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-19	CH <sub>3</sub>	C(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	H
A-20	CH <sub>3</sub>	C(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
A-21	CH <sub>3</sub>	C(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-22	CH <sub>3</sub>	CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H
A-23	CH <sub>3</sub>	CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
A-24	CH <sub>3</sub>	CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-25	CH <sub>3</sub>	CH=CHCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H
A-26	CH <sub>3</sub>	CH=CHCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
A-27	CH <sub>3</sub>	CH=CHCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-28	CH <sub>3</sub>	CH=C(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H
A-29	CH <sub>3</sub>	CH=C(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
A-30	CH <sub>3</sub>	CH=C(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-31	CH <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> )=CHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H
A-32	CH <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> )=CHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
A-33	CH <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> )=CHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-34	CH <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> )=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H
A-35	CH <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> )=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
A-36	CH <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> )=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>



Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
A-37	CH <sub>3</sub>	C(=CH <sub>2</sub> )CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H
A-38	CH <sub>3</sub>	C(=CH <sub>2</sub> )CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
A-39	CH <sub>3</sub>	C(=CH <sub>2</sub> )CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-40	CH <sub>3</sub>	C(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )=CHCH <sub>3</sub>	H
A-41	CH <sub>3</sub>	C(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )=CHCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
A-42	CH <sub>3</sub>	C(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )=CHCH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-43	CH <sub>3</sub>	C(=CH <sub>2</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H
A-44	CH <sub>3</sub>	C(=CH <sub>2</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
A-45	CH <sub>3</sub>	C(=CH <sub>2</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-46	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	H
A-47	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
A-48	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-49	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	H
A-50	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
A-51	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-52	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>3</sub>	H
A-53	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
A-54	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-55	CH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> )CH=CH <sub>2</sub>	H
A-56	CH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> )CH=CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
A-57	CH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> )CH=CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-58	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H
A-59	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
A-60	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-61	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )=CHCH <sub>3</sub>	H
A-62	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )=CHCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
A-63	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )=CHCH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-64	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	H
A-65	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
A-66	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>

16

Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
A-67	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>3</sub>	H
A-68	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
A-69	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-70	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H
A-71	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
A-72	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-73	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	H
A-74	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
A-75	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-76	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>3</sub>	H
A-77	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
A-78	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-79	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H
A-80	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
A-81	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-82	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH=CH <sub>2</sub>	H
A-83	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH=CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
A-84	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH=CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-85	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> -#	
A-86	CH <sub>3</sub>	-CH=CHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -#	
A-87	CH <sub>3</sub>	-CH=CHCH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )-#	
A-88	CH <sub>3</sub>	-CH=CHCH <sub>2</sub> -#	
A-89	CH <sub>3</sub>	-CH=CHCH(CH <sub>3</sub> )-#	
A-90	CF <sub>3</sub>	CH=CH <sub>2</sub>	H
A-91	CF <sub>3</sub>	CH=CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
A-92	CF <sub>3</sub>	CH=CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-93	CF <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	H
A-94	CF <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
A-95	CF <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-96	CF <sub>3</sub>	CH=CHCH <sub>3</sub>	H

Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
A-97	CF <sub>3</sub>	CH=CHCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
A-98	CF <sub>3</sub>	CH=CHCH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-99	CF <sub>3</sub>	CH=CHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H
A-100	CF <sub>3</sub>	CH=CHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
A-101	CF <sub>3</sub>	CH=CHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-102	CF <sub>3</sub>	CH=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H
A-103	CF <sub>3</sub>	CH=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
A-104	CF <sub>3</sub>	CH=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-105	CF <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> )=CHCH <sub>3</sub>	H
A-106	CF <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> )=CHCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
A-107	CF <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> )=CHCH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-108	CF <sub>3</sub>	C(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	H
A-109	CF <sub>3</sub>	C(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
A-110	CF <sub>3</sub>	C(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-111	CF <sub>3</sub>	CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H
A-112	CF <sub>3</sub>	CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
A-113	CF <sub>3</sub>	CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-114	CF <sub>3</sub>	CH=CHCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H
A-115	CF <sub>3</sub>	CH=CHCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
A-116	CF <sub>3</sub>	CH=CHCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-117	CF <sub>3</sub>	CH=C(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H
A-118	CF <sub>3</sub>	CH=C(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
A-119	CF <sub>3</sub>	CH=C(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-120	CF <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> )=CHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H
A-121	CF <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> )=CHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
A-122	CF <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> )=CHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-123	CF <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> )=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H
A-124	CF <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> )=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
A-125	CF <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> )=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-126	CF <sub>3</sub>	C(=CH <sub>2</sub> )CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H

## 18

Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
A-127	CF <sub>3</sub>	C(=CH <sub>2</sub> )CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
A-128	CF <sub>3</sub>	C(=CH <sub>2</sub> )CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-129	CF <sub>3</sub>	C(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )=CHCH <sub>3</sub>	H
A-130	CF <sub>3</sub>	C(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )=CHCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
A-131	CF <sub>3</sub>	C(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )=CHCH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-132	CF <sub>3</sub>	C(=CH <sub>2</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H
A-133	CF <sub>3</sub>	C(=CH <sub>2</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
A-134	CF <sub>3</sub>	C(=CH <sub>2</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-135	CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	H
A-136	CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
A-137	CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-138	CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	H
A-139	CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
A-140	CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-141	CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>3</sub>	H
A-142	CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
A-143	CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-144	CF <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> )CH=CH <sub>2</sub>	H
A-145	CF <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> )CH=CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
A-146	CF <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> )CH=CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-147	CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H
A-148	CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
A-149	CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-150	CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )=CHCH <sub>3</sub>	H
A-151	CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )=CHCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
A-152	CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )=CHCH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-153	CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	H
A-154	CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
A-155	CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-156	CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>3</sub>	H

Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
A-157	CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
A-158	CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-159	CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H
A-160	CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
A-161	CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-162	CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	H
A-163	CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
A-164	CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-165	CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>3</sub>	H
A-166	CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
A-167	CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-168	CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H
A-169	CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
A-170	CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-171	CF <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH=CH <sub>2</sub>	H
A-172	CF <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH=CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
A-173	CF <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH=CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-174	CF <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> -#	
A-175	CF <sub>3</sub>	-CH=CHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -#	
A-176	CF <sub>3</sub>	-CH=CHCH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )-#	
A-177	CF <sub>3</sub>	-CH=CHCH <sub>2</sub> -#	
A-178	CF <sub>3</sub>	-CH=CHCH(CH <sub>3</sub> )-#	
A-179	CH <sub>2</sub> F	CH=CH <sub>2</sub>	H
A-180	CH <sub>2</sub> F	CH=CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
A-181	CH <sub>2</sub> F	CH=CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-182	CH <sub>2</sub> F	C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	H
A-183	CH <sub>2</sub> F	C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
A-184	CH <sub>2</sub> F	C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-185	CH <sub>2</sub> F	CH=CHCH <sub>3</sub>	H
A-186	CH <sub>2</sub> F	CH=CHCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>

Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
A-187	CH <sub>2</sub> F	CH=CHCH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-188	CH <sub>2</sub> F	CH=CHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H
A-189	CH <sub>2</sub> F	CH=CHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
A-190	CH <sub>2</sub> F	CH=CHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-191	CH <sub>2</sub> F	CH=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H
A-192	CH <sub>2</sub> F	CH=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
A-193	CH <sub>2</sub> F	CH=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-194	CH <sub>2</sub> F	C(CH <sub>3</sub> )=CHCH <sub>3</sub>	H
A-195	CH <sub>2</sub> F	C(CH <sub>3</sub> )=CHCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
A-196	CH <sub>2</sub> F	C(CH <sub>3</sub> )=CHCH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-197	CH <sub>2</sub> F	C(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	H
A-198	CH <sub>2</sub> F	C(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
A-199	CH <sub>2</sub> F	C(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-200	CH <sub>2</sub> F	CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H
A-201	CH <sub>2</sub> F	CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
A-202	CH <sub>2</sub> F	CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-203	CH <sub>2</sub> F	CH=CHCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H
A-204	CH <sub>2</sub> F	CH=CHCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
A-205	CH <sub>2</sub> F	CH=CHCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-206	CH <sub>2</sub> F	CH=C(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H
A-207	CH <sub>2</sub> F	CH=C(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
A-208	CH <sub>2</sub> F	CH=C(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-209	CH <sub>2</sub> F	C(CH <sub>3</sub> )=CHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H
A-210	CH <sub>2</sub> F	C(CH <sub>3</sub> )=CHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
A-211	CH <sub>2</sub> F	C(CH <sub>3</sub> )=CHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-212	CH <sub>2</sub> F	C(CH <sub>3</sub> )=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H
A-213	CH <sub>2</sub> F	C(CH <sub>3</sub> )=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
A-214	CH <sub>2</sub> F	C(CH <sub>3</sub> )=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-215	CH <sub>2</sub> F	C(=CH <sub>2</sub> )CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H
A-216	CH <sub>2</sub> F	C(=CH <sub>2</sub> )CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>

Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
A-217	CH <sub>2</sub> F	C(=CH <sub>2</sub> )CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-218	CH <sub>2</sub> F	C(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )=CHCH <sub>3</sub>	H
A-219	CH <sub>2</sub> F	C(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )=CHCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
A-220	CH <sub>2</sub> F	C(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )=CHCH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-221	CH <sub>2</sub> F	C(=CH <sub>2</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H
A-222	CH <sub>2</sub> F	C(=CH <sub>2</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
A-223	CH <sub>2</sub> F	C(=CH <sub>2</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-224	CH <sub>2</sub> F	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	H
A-225	CH <sub>2</sub> F	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
A-226	CH <sub>2</sub> F	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-227	CH <sub>2</sub> F	CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	H
A-228	CH <sub>2</sub> F	CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
A-229	CH <sub>2</sub> F	CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-230	CH <sub>2</sub> F	CH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>3</sub>	H
A-231	CH <sub>2</sub> F	CH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
A-232	CH <sub>2</sub> F	CH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-233	CH <sub>2</sub> F	CH(CH <sub>3</sub> )CH=CH <sub>2</sub>	H
A-234	CH <sub>2</sub> F	CH(CH <sub>3</sub> )CH=CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
A-235	CH <sub>2</sub> F	CH(CH <sub>3</sub> )CH=CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-236	CH <sub>2</sub> F	CH <sub>2</sub> CH=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H
A-237	CH <sub>2</sub> F	CH <sub>2</sub> CH=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
A-238	CH <sub>2</sub> F	CH <sub>2</sub> CH=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-239	CH <sub>2</sub> F	CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )=CHCH <sub>3</sub>	H
A-240	CH <sub>2</sub> F	CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )=CHCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
A-241	CH <sub>2</sub> F	CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )=CHCH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-242	CH <sub>2</sub> F	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	H
A-243	CH <sub>2</sub> F	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
A-244	CH <sub>2</sub> F	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-245	CH <sub>2</sub> F	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>3</sub>	H
A-246	CH <sub>2</sub> F	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>

Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
A-247	CH <sub>2</sub> F	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-248	CH <sub>2</sub> F	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H
A-249	CH <sub>2</sub> F	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
A-250	CH <sub>2</sub> F	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-251	CH <sub>2</sub> F	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	H
A-252	CH <sub>2</sub> F	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
A-253	CH <sub>2</sub> F	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-254	CH <sub>2</sub> F	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>3</sub>	H
A-255	CH <sub>2</sub> F	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
A-256	CH <sub>2</sub> F	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-257	CH <sub>2</sub> F	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H
A-258	CH <sub>2</sub> F	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
A-259	CH <sub>2</sub> F	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-260	CH <sub>2</sub> F	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH=CH <sub>2</sub>	H
A-261	CH <sub>2</sub> F	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH=CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
A-262	CH <sub>2</sub> F	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH=CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-263	CH <sub>2</sub> F	-CH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> -#	
A-264	CH <sub>2</sub> F	-CH=CHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -#	
A-265	CH <sub>2</sub> F	-CH=CHCH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )-#	
A-266	CH <sub>2</sub> F	-CH=CHCH <sub>2</sub> -#	
A-267	CH <sub>2</sub> F	-CH=CHCH(CH <sub>3</sub> )-#	

# kennzeichnet die Bindung zu dem Stickstoffatom

- Die Verbindungen I eignen sich als Fungizide. Sie zeichnen sich aus durch eine hervorragende Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum von pflanzenpathogenen Pilzen, insbesondere aus der Klasse der *Ascomyceten*, *Deuteromyceten*, *Oomyceten* und *Basidiomyceten*. Sie sind zum Teil systemisch wirksam und können im Pflanzenschutz als Blatt- und Bodenfungizide eingesetzt werden.

- Besondere Bedeutung haben sie für die Bekämpfung einer Vielzahl von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen wie Weizen, Roggen, Gerste, Hafer, Reis, Mais, Gras, Bananen, Baumwolle, Soja, Kaffee, Zuckerrohr, Wein, Obst- und Zierpflanzen und Gemüse.



sepflanzen wie Gurken, Bohnen, Tomaten, Kartoffeln und Kürbisgewächsen, sowie an den Samen dieser Pflanzen.

Speziell eignen sie sich zur Bekämpfung folgender Pflanzenkrankheiten:

- 5
  - *Alternaria*-Arten an Gemüse und Obst,
  - *Bipolaris*- und *Drechslera*-Arten an Getreide, Reis und Rasen,
  - *Blumeria graminis* (echter Mehltau) an Getreide,
  - *Botrytis cinerea* (Grauschimmel) an Erdbeeren, Gemüse, Zierpflanzen und Reben,
  - *Erysiphe cichoracearum* und *Sphaerotheca fuliginea* an Kürbisgewächsen,
- 10
  - *Fusarium*- und *Verticillium*-Arten an verschiedenen Pflanzen,
  - *Mycosphaerella*-Arten an Getreide, Bananen und Erdnüssen,
  - *Phytophthora infestans* an Kartoffeln und Tomaten,
  - *Plasmopara viticola* an Reben,
  - *Podosphaera leucotricha* an Äpfeln,
- 15
  - *Pseudocercospora herpotrichoides* an Weizen und Gerste,
  - *Pseudoperonospora*-Arten an Hopfen und Gurken,
  - *Puccinia*-Arten an Getreide,
  - *Pyricularia oryzae* an Reis,
  - *Rhizoctonia*-Arten an Baumwolle, Reis und Rasen,
- 20
  - *Septoria tritici* und *Stagonospora nodorum* an Weizen,
  - *Uncinula necator* an Reben,
  - *Ustilago*-Arten an Getreide und Zuckerrohr, sowie
  - *Venturia*-Arten (Schorf) an Äpfeln und Birnen.

- 25 Die Verbindungen I eignen sich außerdem zur Bekämpfung von Schadpilzen wie *Paecilomyces variotii* im Materialschutz (z.B. Holz, Papier, Dispersionen für den Anstrich, Fasern bzw. Gewebe) und im Vorratsschutz.

- 30 Die Verbindungen I werden angewendet, indem man die Pilze oder die vor Pilzbefall zu schützenden Pflanzen, Saatgüter, Materialien oder den Erdboden mit einer fungizid wirksamen Menge der Wirkstoffe behandelt. Die Anwendung kann sowohl vor als auch nach der Infektion der Materialien, Pflanzen oder Samen durch die Pilze erfolgen.

- 35 Die fungiziden Mittel enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 Gew.-% Wirkstoff.

Die Aufwandmengen liegen bei der Anwendung im Pflanzenschutz je nach Art des gewünschten Effektes zwischen 0,01 und 2,0 kg Wirkstoff pro ha.

## 24

Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Wirkstoffmengen von 0,001 bis 0,1 g, vorzugsweise 0,01 bis 0,05 g je Kilogramm Saatgut benötigt.

- 5 Bei der Anwendung im Material- bzw. Vorratsschutz richtet sich die Aufwandmenge an Wirkstoff nach der Art des Einsatzgebietes und des gewünschten Effekts. Übliche Aufwandmengen sind im Materialschutz beispielsweise 0,001 g bis 2 kg, vorzugsweise 0,005 g bis 1 kg Wirkstoff pro Kubikmeter behandelten Materials.

- 10 Die Verbindungen I können in die üblichen Formulierungen überführt werden, z.B. Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Stäube, Pulver, Pasten und Granulate. Die Anwendungsform richtet sich nach dem jeweiligen Verwendungszweck; sie soll in jedem Fall eine feine und gleichmäßige Verteilung der erfindungsgemäßen Verbindung gewährleisten.

- 15 Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Verstrecken des Wirkstoffs mit Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen, gewünschtenfalls unter Verwendung von Emulgiermitteln und Dispergiernmitteln, wobei im Falle von Wasser als Verdünnungsmittel auch andere organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden können. Als Hilfsstoffe kommen dafür im wesentlichen in Betracht: Lösungsmittel wie Aromaten (z.B. Xylol), chlorierte Aromaten (z.B. Chlorbenzole), Parafine (z.B. Erdölfraktionen), Alkohole (z.B. Methanol, Butanol), Ketone (z.B. Cyclohexanon), Amine (z.B. Ethanolamin, Dimethylformamid) und Wasser; Trägerstoffe wie natürliche Gesteinsmehle (z.B. Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide) und synthetische Gesteinsmehle (z.B. hochdisperse Kieselsäure, Silikate); Emulgiermittel wie nichtionogene und anionische Emulgatoren (z.B. Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, Alkylsulfonate und Arylsulfonate) und Dispergiernmittel wie Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

- 30 Als oberflächenaktive Stoffe kommen Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von Ligninsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäure, Phenolsulfonsäure, Dibutyl-naphthalinsulfonsäure, Alkylarylsulfonate, Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Fettalkoholsulfate und Fettsäuren sowie deren Alkali- und Erdalkalisalze, Salze von sulfatiertem Fettalkoholglykolether, Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und Naphthalinderivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäure mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenolether, ethoxyliertes Isooctylphenol, Octylphenol, Nonylphenol, Alkylphenolpolyglykolether, Tributylphenylpolyglykolether, Alkylarylpolyetheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether, ethoxyliertes Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglykoletheracetal, Sorbitester, Ligninsulfitablaugen und Methylcellulose in Betracht.

## 25

Zur Herstellung von direkt versprühbaren Lösungen, Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen kommen Mineralölfractionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt, wie Kerosin oder Dieselöl, ferner Kohlenteeröle sowie Öle pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, aliphatische, cyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Benzol, Toluol, Xylol, Paraffin, Tetrahydronaphthalin, alkylierte Naphthaline oder deren Derivate, Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Chlorbenzol, Isophoron, stark polare Lösungsmittel, z.B. Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon, Wasser, in Betracht.

- 10    Pulver-, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

- 15    Granulate, z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulate, können durch Bindung der Wirkstoffe an feste Trägerstoffe hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind z.B. Mineralerden, wie Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Attaclay, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie z.B. Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte, wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver und andere feste Trägerstoffe.
- 20

- 25    Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,01 und 95 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 90 Gew.-% des Wirkstoffs. Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90% bis 100%, vorzugsweise 95% bis 100% (nach NMR-Spektrum) eingesetzt.

Beispiele für Formulierungen sind:

- 30    I.    5 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden mit 95 Gew.-Teilen feinteiligem Kaolin innig vermischt. Man erhält auf diese Weise ein Stäubemittel, das 5 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.
- 35    II.   30 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden mit einer Mischung aus 92 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel und 8 Gew.-Teilen Paraffinöl, das auf die Oberfläche dieses Kieselsäuregels gesprüht wurde, innig vermischt. Man erhält auf diese Weise eine Aufbereitung des Wirkstoffs mit guter Haftfähigkeit (Wirkstoffgehalt 23 Gew.-%).
- 40    III.   10 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in einer Mischung gelöst, die aus 90 Gew.-Teilen Xylol, 6 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 8

bis 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ölsäure-N-monoethanolamid, 2 Gew.-Teilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure und 2 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht (Wirkstoffgehalt 9 Gew.-%).

- 5 IV. 20 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in einer Mischung gelöst, die aus 60 Gew.-Teilen Cyclohexanon, 30 Gew.-Teilen Isobutanol, 5 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 7 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Isooctylphenol und 5 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht (Wirkstoffgehalt 16 Gew.-%).

10

- V. 80 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden mit 3 Gew.-Teilen des Natriumsalzes der Diisobutyl-naphthalin- $\alpha$ -sulfonsäure, 10 Gew.-Teilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfit-Ablauge und 7 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel gut vermischt und in einer Hammermühle vermahlen (Wirkstoffgehalt 80 Gew.-%).

15

- VI. Man vermischt 90 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung mit 10 Gew.-Teilen N-Methyl- $\alpha$ -pyrrolidon und erhält eine Lösung, die zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet ist (Wirkstoffgehalt 90 Gew.-%).

20

- VII. 20 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in einer Mischung gelöst, die aus 40 Gew.-Teilen Cyclohexanon, 30 Gew.-Teilen Isobutanol, 20 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 7 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Isooctylphenol und 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in 100 000 Gew.-Teilen Wasser erhält man eine wässrige Dispersion, die 0,02 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.

25

- VIII. 20 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden mit 3 Gew.-Teilen des Natriumsalzes der Diisobutyl-naphthalin- $\alpha$ -sulfonsäure, 17 Gew.-Teilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfit-Ablauge und 60 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel gut vermischt und in einer Hammermühle vermahlen. Durch feines Verteilen der Mischung in 20000 Gew.-Teilen Wasser erhält man eine Spritzbrühe, die 0,1 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.

30

- 35 Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, z.B. in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulvern, Suspensionen oder Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln, Granulaten durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsformen richten sich ganz nach den Ver-

wendungszwecken; sie sollten in jedem Fall möglichst die feinste Verteilung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe gewährleisten.

5 Wässrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentraten, Pasten oder netz-  
baren Pulvern (Spritzpulver, Öldispersionen) durch Zusatz von Wasser bereitet wer-  
den. Zur Herstellung von Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen können die Sub-  
stanzen als solche oder in einem Öl oder Lösungsmittel gelöst, mittels Netz-, Haft-,  
Dispergier- oder Emulgiermittel in Wasser homogenisiert werden. Es können aber  
10 auch aus wirksamer Substanz Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel und even-  
tuell Lösungsmittel oder Öl bestehende Konzentrate hergestellt werden, die zur Ver-  
dünnung mit Wasser geeignet sind.

Die Wirkstoffkonzentrationen in den anwendungsfertigen Zubereitungen können in  
größeren Bereichen variiert werden. Im allgemeinen liegen sie zwischen 0,0001 und  
15 10%, vorzugsweise zwischen 0,01 und 1%.

Die Wirkstoffe können auch mit gutem Erfolg im Ultra-Low-Volume-Verfahren (ULV)  
verwendet werden, wobei es möglich ist, Formulierungen mit mehr als 95 Gew.-%  
Wirkstoff oder sogar den Wirkstoff ohne Zusätze auszubringen.

20 Zu den Wirkstoffen können Öle verschiedenen Typs, Herbizide, Fungizide, andere  
Schädlingsbekämpfungsmittel, Bakterizide, gegebenenfalls auch erst unmittelbar vor  
der Anwendung (Tankmix), zugesetzt werden. Diese Mittel können zu den erfindungs-  
gemäßen Mitteln im Gewichtsverhältnis 1:10 bis 10:1 zugemischt werden.

25 Die erfindungsgemäßen Mittel können in der Anwendungsform als Fungizide auch zu-  
sammen mit anderen Wirkstoffen vorliegen, der z.B. mit Herbiziden, Insektiziden,  
Wachstumsregulatoren, Fungiziden oder auch mit Düngemitteln. Beim Vermischen der  
Verbindungen I bzw. der sie enthaltenden Mittel in der Anwendungsform als Fungizide  
30 mit anderen Fungiziden erhält man in vielen Fällen eine Vergrößerung des fungiziden  
Wirkungsspektrums.

Die folgende Liste von Fungiziden, mit denen die erfindungsgemäßen Verbindungen  
gemeinsam angewendet werden können, soll die Kombinationsmöglichkeiten erläutern,  
35 nicht aber einschränken:

- Acylalanine wie Benalaxyl, Metalaxyl, Ofurace, Oxadixyl,
- Aminderivate wie Aldimorph, Dodine, Dodemorph, Fenpropimorph, Fenpropidin,  
Guazatine, Iminoctadine, Spiroxamin, Tridemorph,
- 40 • Anilinopyrimidine wie Pyrimethanil, Mepanipyrim oder Cyrodinyl,

- Antibiotika wie Cycloheximid, Griseofulvin, Kasugamycin, Natamycin, Polyoxin oder Streptomycin,
- Azole wie Bitertanol, Bromoconazol, Cyproconazol, Difenoconazole, Dinitroconazol, Epoxiconazol, Fenbuconazol, Fluquiconazol, Flusilazol, Flutriafol, Hexaconazol, Imazalil, Metconazol, Myclobutanil, Penconazol, Propiconazol, Prochloraz, Prothioconazol, Tebuconazol, Triadimefon, Triadimenol, Triflumizol, Triticonazol,
- Dicarboximide wie Iprodion, Myclozolin, Procymidon, Vinclozolin,
- Dithiocarbamate wie Ferbam, Nabam, Maneb, Mancozeb, Metam, Metiram, Propineb, Polycarbamat, Thiram, Ziram, Zineb,
- Heterocyklische Verbindungen wie Anilazin, Benomyl, Boscalid, Carbendazim, Carboxin, Oxycarboxin, Cyazofamid, Dazomet, Dithianon, Famoxadon, Fenamidon, Fenarimol, Fuberidazol, Flutolanil, Furametpyr, Isoprothiolan, Mepronil, Nuarimol, Probenazol, Proquinazid, Pyrifenox, Pyroquilon, Quinoxifen, Silthiofam, Thiabendazol, Thifluzamid, Thiophanat-methyl, Tiadinil, Tricyclazol, Triforine,
- Kupferfungizide wie Bordeaux Brühe, Kupferacetat, Kupferoxychlorid, basisches Kupfersulfat,
- Nitrophenylderivate, wie Binapacryl, Dinocap, Dinobuton, Nitrophthal-isopropyl,
- Phenylpyrrole wie Fenpiclonil oder Fludioxonil,
- Schwefel,
- Sonstige Fungizide wie Acibenzolar-S-methyl, Benthiavalicarb, Carpropamid, Chlorothalonil, Cyflufenamid, Cymoxanil, Dazomet, Diclomezin, Diclocymet, Diethofencarb, Edifenphos, Ethaboxam, Fenhexamid, Fentin-Acetat, Fenoxanil, Ferimzone, Fluazinam, Fosetyl, Fosetyl-Aluminium, Iprovalicarb, Hexachlorbenzol, Metrafenon, Pencycuron, Propamocarb, Phthalid, Toloclofos-methyl, Quintozene, Zoxamid,
- Strobilurine wie Azoxystrobin, Dimoxystrobin, Fluoxastrobin, Kresoxim-methyl, Metominostrobin, Orysastrobin, Picoxystrobin, Pyraclostrobin oder Trifloxystrobin,
- Sulfensäurederivate wie Captafol, Captan, Dichlofluanid, Folpet, Tolyfluanid,
- Zimtsäureamide und Analoge wie Dimethomorph, Flumetover oder Flumorph.

### 30 Synthesebeispiele

Die in dem nachstehenden Synthesebeispiel wiedergegebene Vorschrift wurde unter entsprechender Abwandlung der Ausgangsverbindungen zur Gewinnung weiterer Verbindungen I benutzt. Die so erhaltenen Verbindungen sind in der anschließenden Tabelle mit physikalischen Angaben aufgeführt.

35

Beispiel 1 - Herstellung von 5-Chlor-6-(2,4,6-trifluorphenyl)-7-(1-methyl-2-propen-1-yl)-amino[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin [I-1]

5 Eine Lösung von 1,5 mmol 5,7-Dichlor-6-(2,4,6-trifluorphenyl)-[1,2,4]-triazolo[1,5-a]-pyrimidin [vgl. WO 98/46607] in 20 ml Dichlormethan wurde unter Rühren mit einer Lösung von 1,5 mmol (1-Methyl-2-propen-1-yl)amin [vgl. US 4 120 901; J. Chem. Soc., Chem. Commun., S. 794 (1984)] und 1,5 mmol Triethylamin in 10 ml Dichlormethan versetzt. Die Reaktionsmischung wurde etwa 16 Std. bei 20 – 25°C gerührt, dann mit verd. HCl-Lösung gewaschen. Nach Phasentrennung wurde die organische Phase  
10 getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Aus dem Rückstand erhielt man nach Chromatographie an Kieselgel 0,52 g der Titelverbindung vom Fp. 101 °C.

Beispiel 2 - Herstellung von 5-Cyano-6-(2,4,6-trifluorphenyl)-7-(2,5-dimethylpyrrod-3-en-1-yl)-amino[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin

15 Eine Mischung von 0,1 mol der Verbindung I-10 und 0,25 mol Tetraethylammoniumcyanid in 750 ml Dimethylformamid (DMF) wurde etwa 16 Std. bei 20-25°C gerührt. Nach Zusatz von Wasser und Methyl-tert.butylether (MTBE) und Phasentrennung wurde die organische Phase mit Wasser gewaschen, dann getrocknet und von Lösungsmittel befreit. Aus dem Rückstand erhielt man nach Chromatographie an Kieselgel  
20 4,32 g der Titelverbindung vom Fp. 206 °C.

Beispiel 3 - Herstellung von 5-Methoxy-6-(2,4,6-trifluorphenyl)-7-(2,5-dimethylpyrrod-3-en-1-yl)-amino[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin

25 Eine Lösung von 65 mmol der Verbindung I-10 in 400 ml wasserfr. Methanol wurde mit 71,5 mmol Natriummethanolat-Lösung (30%ig) bei 20-25°C versetzt. Nach etwa 16 Std. Rühren bei dieser Temperatur wurde das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand wurde mit Dichlormethan aufgenommen. Die organische Phase wurde nach Waschen mit Wasser getrocknet, dann von Lösungsmittel befreit. Aus dem Rückstand erhielt man nach Chromatographie an Kieselgel 4,05 g der Titelverbindung vom Fp.  
30 149 °C.

Beispiel 4 - Herstellung von 5-Methyl-6-(2,4,6-trifluorphenyl)-7-(2,5-dimethylpyrrod-3-en-1-yl)-amino[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin

35 Eine Mischung von 20 ml Diethylmalonat und 0,27 g (5,65 mmol) Natriumhydrid (50% Dispersion in Mineralöl) in 50 ml Acetonitril wurde bei 20-25°C etwa 2 Std. gerührt. 4,7 mmol der Verbindung I-10 wurden zugesetzt, dann wurde die Mischung bei 60°C etwa 20 Std. gerührt. Nach Zusatz von 50 ml wässr. Ammoniumchlorid-Lösung wurde  
40

- mit verd. HCl-Lösung angesäuert, dann die Mischung mit MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden nach Trocknung vom Lösungsmittel befreit. Das durch Chromatographie an Kieselgel gereinigte Rohprodukt wurde mit konz. HCl aufgenommen, die Mischung dann etwa 24 Std. bei 80°C gerührt. Nach Abkühlen wurde
- 5 mit wässr. NaOH-Lösung ein pH-Wert von 5 eingestellt und die Reaktionsmischung mit MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden nach Trocknung vom Lösungsmittel befreit. Aus dem Rückstand erhielt man nach Chromatographie an Kieselgel 0,62 g der Titelverbindung.
- 10  $^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$  in ppm): 8,42 (s); 6,85 (m); 5,75 (s); 4,75 (q); 2,42 (s); 1,10 (s).



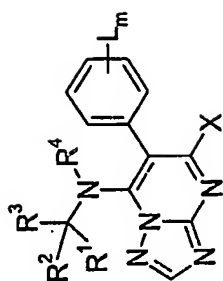


Tabelle I

Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	X	L <sub>m</sub>	phys. Daten (Fp. [°C])
I-1	CH <sub>3</sub>	H	CH=CH <sub>2</sub>	H	Cl	2,4,6-F <sub>3</sub>	101
I-2	CH <sub>3</sub>	H	C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	H	Cl	2,4,6-F <sub>3</sub>	154
I-3	CH <sub>3</sub>	H	CH=CHCH <sub>3</sub>	H	Cl	2,4,6-F <sub>3</sub>	86
I-4	CH <sub>3</sub>	H	CH=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	Cl	2,4,6-F <sub>3</sub>	143
I-5	CH <sub>3</sub>	H	C(CH <sub>3</sub> )=CHCH <sub>3</sub>	H	Cl	2,4,6-F <sub>3</sub>	127
I-6	CH <sub>3</sub>	H	CH=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	Cl	2-CH <sub>3</sub> -4-F	115
I-7	CH <sub>3</sub>	H	C(CH <sub>3</sub> )=CHCH <sub>3</sub>	H	Cl	2-CH <sub>3</sub> -4-F	105
I-8	CH <sub>3</sub>	H	-CH=CHC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -#		Cl	2-Cl-6-F	131
I-9	CH <sub>3</sub>	H	-CH=CHC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -#		Cl	2,6-F <sub>2</sub>	143
I-10	CH <sub>3</sub>	H	-CH=CHC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -#		Cl	2,4,6-F <sub>3</sub>	105
I-11	CH <sub>3</sub>	H	CH=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	Cl	2,4-F <sub>2</sub>	118
I-12	CH <sub>3</sub>	H	C(CH <sub>3</sub> )=CHCH <sub>3</sub>	H	Cl	2,4-F <sub>2</sub>	111
I-13	CH <sub>3</sub>	H	-CH=CHC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -#		Cl	2-Cl	151
I-14	CH <sub>3</sub>	H	-CH=CHC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -#		Cl	2-F	149
I-15	CH <sub>3</sub>	H	CH=CH <sub>2</sub>	H	Cl	2-CH <sub>3</sub> -4-F	96
I-16	CH <sub>3</sub>	H	C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	H	Cl	2-CH <sub>3</sub> -4-F	121
I-17	CH <sub>3</sub>	H	CH=CHCH <sub>3</sub>	H	Cl	2-CH <sub>3</sub> -4-F	85

Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	X	L <sub>m</sub>	phys. Daten (Fp. [°C])
I-18	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	H	Cl	2,4,6-F <sub>3</sub>	105
I-19	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	H	Cl	2-CH <sub>3</sub> -4-F	126
I-20	CH <sub>3</sub>	H	CH=CH <sub>2</sub>	H	Cl	2,4-F <sub>2</sub>	72
I-21	CH <sub>3</sub>	H	C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	H	Cl	2,4-F <sub>2</sub>	92
I-22	CH <sub>3</sub>	H	CH=CHCH <sub>3</sub>	H	Cl	2,4-F <sub>2</sub>	72
I-23	CH <sub>3</sub>	H	CH=CH <sub>2</sub>	H	Cl	2-Cl-4-F	80
I-24	CH <sub>3</sub>	H	C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	H	Cl	2-Cl-4-F	72
I-25	CH <sub>3</sub>	H	CH=CHCH <sub>3</sub>	H	Cl	2-Cl-4-F	98
I-26	CH <sub>3</sub>	H	CH=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	Cl	2-Cl-4-F	132
I-27	CH <sub>3</sub>	H	CH=CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	2,4,6-F <sub>3</sub>	158
I-28	CH <sub>3</sub>	H	CH=CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Cl	2,4,6-F <sub>3</sub>	91
I-29	CH <sub>3</sub>	H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	H	Cl	2,4,6-F <sub>3</sub>	119
I-30	CH <sub>3</sub>	H	-CH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> -#		Cl	2,4,6-F <sub>3</sub>	151
I-31	CH <sub>3</sub>	H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	H	Cl	2-CH <sub>3</sub> -4-F	107
I-32	CH <sub>3</sub>	H	-CH=CHC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -#		Cl	2-CH <sub>3</sub> -4-F	183
I-33	CH <sub>3</sub>	H	C(CH <sub>3</sub> )=CHCH <sub>3</sub>	H	Cl	2-CH <sub>3</sub> -4-F	118
I-34	CH <sub>3</sub>	H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	H	Cl	2,4-F <sub>2</sub>	90
I-35	CH <sub>3</sub>	H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	H	Cl	2-Cl-4-F	98

# kennzeichnet die Bindung zu dem Stickstoffatom

Aufgrund der gehinderten Rotation der Phenylgruppe können zwei Diastereomeren existieren, die sich in ihren physikalischen Eigenschaften unterscheiden können.

## Beispiele für die Wirkung gegen Schadpilze

Die fungizide Wirkung der Verbindungen der Formel I ließ sich durch die folgenden Versuche zeigen:

5

Die Wirkstoffe wurden getrennt oder gemeinsam als eine Stammlösung aufbereitet mit 0,25 Gew.-% Wirkstoff in Aceton oder DMSO. Dieser Lösung wurde 1 Gew.-% Emulgator Uniperol® EL (Netzmittel mit Emulgier- und Dispergierwirkung auf der Basis ethoxylierter Alkylphenole) zugesetzt und entsprechend der gewünschten Konzentration mit

10 Wasser verdünnt.

Anwendungsbeispiel 1 - Wirksamkeit gegen die Dürffleckenkrankheit der Tomate verursacht durch *Alternaria solani*

- 15 Blätter von Topfpflanzen der Sorte "Große Fleischtomate St. Pierre" wurden mit einer wässrigen Suspension in der unten angegebenen Wirkstoffkonzentration bis zur Tropfnässe besprüht. Am folgenden Tag wurden die Blätter mit einer wässrigen Sporenaufschwemmung von *Alternaria solani* in 2 % Biomalzlösung mit einer Dichte von  $0,17 \times 10^8$  Sporen/ml infiziert. Anschließend wurden die Pflanzen in einer wasserdampf-
- 20 gesättigten Kammer bei Temperaturen zwischen 20 und 22°C aufgestellt. Nach 5 Tagen hatte sich der Blattbefall auf den unbehandelten, jedoch infizierten Kontrollpflanzen so stark entwickelt, dass der Befall visuell in % ermittelt werden konnte.

- In diesem Test zeigten die mit 250 ppm der Wirkstoffe Nr. I-1, I-5 und I-7 behandelten
- 25 Pflanzen keinen Befall, während die unbehandelten Pflanzen zu 100 % befallen waren.

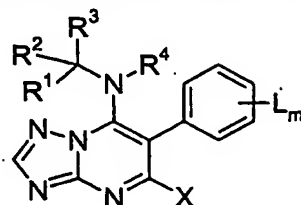
Anwendungsbeispiel 2 - Wirksamkeit gegen den Grauschimmel an Paprikablättern verursacht durch *Botrytis cinerea*

- 30 Paprikasämlinge der Sorte "Neusiedler Ideal Elite" wurden, nachdem sich 4 - 5 Blätter gut entwickelt hatten, mit einer wässrigen Suspension in der unten angegebenen Wirkstoffkonzentration bis zur Tropfnässe besprüht. Am nächsten Tag wurden die behandelten Pflanzen mit einer Sporensuspension von *Botrytis cinerea*, die  $1,7 \times 10^8$  Sporen/ml in einer 2 %igen wässrigen Biomalzlösung enthielt, inokuliert. Anschließend wurden die
- 35 Versuchspflanzen in eine Klimakammer mit 22 bis 24°C und hoher Luftfeuchtigkeit gestellt. Nach 5 Tagen konnte das Ausmaß des Pilzbefalls auf den Blättern visuell in % ermittelt werden.

- In diesem Test zeigten die mit 250 ppm der Wirkstoffe Nr. I-1, I-5 und I-7 behandelten
- 40 Pflanzen bis zu 3% Befall, während die unbehandelten Pflanzen zu 80 % befallen waren.

## Patentansprüche

## 1. 7-Alkenylamino-Triazolopyrimidine der Formel I



5 in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

L unabhängig voneinander Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, Amino, NHR oder NR<sub>2</sub>,

10 R C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylcarbonyl;

m 1, 2, 3, 4 oder 5;

X Halogen, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy;

15

R<sup>1</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Halogenalkyl;

R<sup>2</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Halogenalkyl;

20

R<sup>3</sup> C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl, welches unsubstituiert oder partiell oder vollständig halogeniert sein oder eine bis drei Gruppen R<sup>a</sup> tragen kann:

25

R<sup>a</sup> Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylcarbonyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy carbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylamino, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylamino, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyloxy, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkinyloxy oder C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl,

30

wobei diese aliphatischen oder alicyclischen Gruppen ihrerseits partiell oder vollständig halogeniert sein oder eine bis drei Gruppen R<sup>b</sup> tragen können:

35

R<sup>b</sup> Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, Mercapto, Amino, Carboxyl, Aminocarbonyl, Amino thiocarbonyl, Alkyl, Haloalkyl, Alkenyl, Alkenyloxy, Alkinyloxy, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Alkylamino, Dialkylamino, Formyl, Alkylcarbonyl, Alkylsulfonyl, Alkylsulfoxyl, Alkoxy carbonyl, Alkylcarbonyloxy, Alkylaminocarbonyl,

Dialkylaminocarbonyl, Alkylaminothiocarbonyl, Dialkylaminothiocarbonyl, wobei die Alkylgruppen in diesen Resten 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthalten und die genannten Alkenyl- oder Alkynylgruppen in diesen Resten 2 bis 8 Kohlenstoffatome enthalten;

$R^4$  Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_2$ -Alkyl,

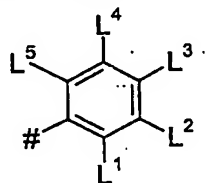
$R^3$  und  $R^4$  können auch zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen fünf- oder sechsgliedrigen ungesättigten Ring bilden, der einen oder mehrere Substituenten  $R^a$  tragen kann.

2. Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1, in der X Chlor oder Methyl, insbesondere Chlor bedeutet.

3. Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1 oder 2, in der  $R^1$  Methyl oder Halogenmethyl bedeutet.

4. Verbindungen der Formel I gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, in der  $R^2$  Wasserstoff bedeutet.

5. Verbindungen der Formel I gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, in der die durch  $L_m$  substituierte Phenylgruppe für die Gruppe A



A

steht, worin # die Verknüpfungsstelle mit dem Triazolopyrimidin-Gerüst ist und

$L^1$  Fluor, Chlor,  $CH_3$  oder  $CF_3$ ;

$L^2, L^4$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder Fluor;

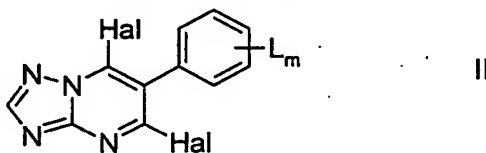
$L^3$  Wasserstoff, Fluor, Chlor,  $CH_3$ ,  $OCH_3$ , Amino, NHR oder  $NR_2$ ; und

$L^5$  Wasserstoff, Fluor oder  $CH_3$  bedeuten.

6. Verbindungen der Formel I gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, in der die durch  $L_m$  substituierte Phenylgruppe für eine der folgenden Substituentenkombinationen

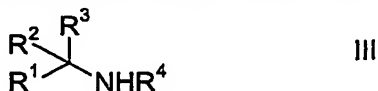
nen steht: 2-Fluor-6-chlor, 2,6-Difluor, 2,6-Dichlor, 2-Fluor-6-methyl, 2,4,6-Trifluor, 2,6-Difluor-4-methoxy, Pentafluor, 2-Methyl-4-fluor, 2-Trifluormethyl, 2-Methoxy-6-fluor, 2-Chlor, 2-Fluor, 2,4-Difluor, 2-Fluor-4-chlor, 2-Chlor-4-fluor, 2,3-Difluor, 2,5-Difluor, 2,3,4-Trifluor, 2-Methyl, 2,4-Dimethyl, 2-Methyl-4-chlor, 2-Fluor-4-methyl, 2,6-Dimethyl, 2,4,6-Trimethyl, 2,6-Difluor-4-methyl, 2-Trifluormethyl-4-fluor, 2-Trifluormethyl-5-fluor oder 2-Trifluormethyl-5-chlor.

7. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1 durch Umsetzung von Dihalogentriazolopyrimidinen der Formel II,



10

in der die Variablen die für Formel I gegebene Bedeutung haben und Hal für ein Halogenatom, insbesondere für Chlor steht, mit Aminen der Formel III.



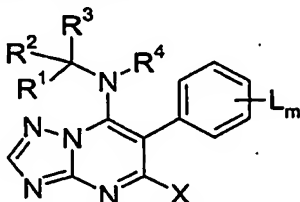
8. Zur Bekämpfung von Schadpilzen geeignetes Mittel, enthaltend einen festen oder flüssigen Trägerstoff und eine Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1.
9. Verfahren zur Bekämpfung von pflanzenpathogenen Schadpilzen, dadurch gekennzeichnet, dass man die Pilze oder die vor Pilzbefall zu schützenden Materialien, Pflanzen, den Boden oder Saatgüter mit einer wirksamen Menge einer Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 behandelt.

7-Alkenylamino-Triazolopyrimidine, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Bekämpfung von Schadpilzen sowie sie enthaltende Mittel

# Zusammenfassung

5

7-Alkenylamino-Triazolopyrimidine der Formel I



in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

10 L Halogen, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Amino, NHR oder NR<sub>2</sub>; R Alkyl oder Alkyl-carbonyl; m 1, 2, 3, 4 oder 5;

X Halogen, Cyano, Alkyl, Halogenalkyl oder Alkoxy;

15 R<sup>1</sup> Alkyl oder Halogenalkyl;

R<sup>2</sup> Wasserstoff, Alkyl oder Halogenalkyl;

20 R<sup>3</sup> Alkenyl, welches unsubstituiert oder partiell oder vollständig halogeniert sein oder gemäß der Beschreibung substituiert sein kann;

R<sup>4</sup> Wasserstoff oder Alkyl,

25 R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> können auch zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen fünf- oder sechsgliedrigen ungesättigten Ring bilden, der durch ein Atom aus der Gruppe O, N und S unterbrochen sein und/oder einen oder mehrere Substituenten tragen kann;

30 Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen, sie enthaltende Mittel sowie ihre Verwendung zur Bekämpfung von pflanzenpathogenen Schadpilzen.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/003102

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C07D487/04 A01N43/90

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07D A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 02/02563 A (AMERICAN HOME PROD) 10 January 2002 (2002-01-10) abstract; example 52	1-6
Y	EP 0 550 113 A (SHELL INT RESEARCH) 7 July 1993 (1993-07-07) Zeilen 45 und 47 in der Tabelle I abstract; claim 1	1-9
Y	US 6 284 762 B1 (PFRENGLE WALDEMAR) 4 September 2001 (2001-09-04) abstract; claim 1; examples 15,20,29,42	1-9
	----- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 July 2004

Date of mailing of the international search report

29/07/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Guspanova, J



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/003102

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 02/083676 A (BASF AG ; ALBERT GUIDO (DE); REHNIG ANNEROSE (DE); AMMERMANN EBERHARD) 24 October 2002 (2002-10-24) Zeilen A-9 bis A-16 und A-33 bis A-40 in der Tabelle A Zeilen I-2 und I-10 bis I-15 in der Tabelle I abstract; claim 1	1-9
Y	WO 03/004465 A (GRAMMENOS WASSILIOS ; RHEINHEIMER JOACHIM (DE); BASF AG (DE); GEWEHR M) 16 January 2003 (2003-01-16) abstract; claim 1; table A	1-9
P	WO 03/080615 A (GRAMMENOS WASSILIOS ; RHEINHEIMER JOACHIM (DE); BASF AG (DE); GEWEHR M) 2 October 2003 (2003-10-02) page 5, lines 6-28; claims 1,6; tables 1-19 Zeilen A-77 bis A-79 in der Tabelle A abstract	1-9

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/003102

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0202563	A	10-01-2002	AU 7306201 A	14-01-2002
			BG 107277 A	30-01-2004
			BR 0112038 A	01-04-2003
			CA 2413802 A1	10-01-2002
			CZ 20024150 A3	17-09-2003
			EP 1307200 A2	07-05-2003
			HU 0300798 A2	28-07-2003
			JP 2004502691 T	29-01-2004
			NO 20026195 A	27-02-2003
			SK 18412002 A3	03-06-2003
			WO 0202563 A2	10-01-2002
			US 2002068744 A1	06-06-2002
EP 0550113	A	07-07-1993	EP 0550113 A2	07-07-1993
			EP 0782997 A2	09-07-1997
			GR 3033916 T3	30-11-2000
			AT 159256 T	15-11-1997
			AT 192154 T	15-05-2000
			AU 667204 B2	14-03-1996
			AU 3043592 A	01-07-1993
			BR 9205172 A	06-07-1993
			CA 2086404 A1	01-07-1993
			CN 1075144 A ,B	11-08-1993
			CN 1141119 A ,B	29-01-1997
			DE 69222746 D1	20-11-1997
			DE 69222746 T2	12-02-1998
			DE 69230977 D1	31-05-2000
			DE 69230977 T2	09-11-2000
			DK 550113 T3	09-02-1998
			DK 782997 T3	07-08-2000
			ES 2108727 T3	01-01-1998
			ES 2147411 T3	01-09-2000
			GR 3025920 T3	30-04-1998
			HK 1010105 A1	23-06-2000
			HU 63305 A2	30-08-1993
			IL 104244 A	13-07-1997
			JP 3347170 B2	20-11-2002
			JP 5271234 A	19-10-1993
			NZ 245581 A	26-07-1995
			PL 297160 A1	06-09-1993
			PL 171579 B1	30-05-1997
			PT 782997 T	29-09-2000
			RU 2089552 C1	10-09-1997
			SG 47563 A1	17-04-1998
			US 5593996 A	14-01-1997
			ZA 9210043 A	28-07-1993
US 6284762	B1	04-09-2001	AT 239727 T	15-05-2003
			AT 228133 T	15-12-2002
			AU 752669 B2	26-09-2002
			AU 3098599 A	18-10-1999
			AU 735730 B2	12-07-2001
			AU 6867198 A	11-11-1998
			BG 64197 B1	30-04-2004
			BG 103805 A	30-06-2000
			BR 9808531 A	23-05-2000
			BR 9909009 A	28-11-2000
			CA 2287470 A1	22-10-1998

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/003102

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
US 6284762	B1	CA 2324154 A1	30-09-1999	
		CN 1302299 T	04-07-2001	
		CZ 20003472 A3	16-01-2002	
		CZ 292092 B6	16-07-2003	
		DE 69814375 D1	12-06-2003	
		DE 69814375 T2	24-12-2003	
		DE 69903988 D1	02-01-2003	
		DE 69903988 T2	27-03-2003	
		DK 975635 T3	02-06-2003	
		DK 945453 T3	16-12-2002	
		EA 2906 B1	31-10-2002	
		EA 3281 B1	24-04-2003	
		EE 9900486 A	15-06-2000	
		EP 0975635 A1	02-02-2000	
		EP 0945453 A1	29-09-1999	
		EP 1066291 A1	10-01-2001	
		ES 2188094 T3	16-06-2003	
		HU 0001993 A2	28-10-2000	
		HU 0101751 A2	28-10-2001	
		IL 132238 A	29-05-2003	
		JP 11322750 A	24-11-1999	
		JP 2001520650 T	30-10-2001	
		JP 2003522100 T	22-07-2003	
		NO 994973 A	13-10-1999	
		NZ 500143 A	29-06-2001	
		PL 343176 A1	30-07-2001	
		PT 945453 T	31-03-2003	
		SI 975635 T1	31-10-2003	
		SK 141499 A3	11-09-2001	
		WO 9948893 A1	30-09-1999	
		ZA 200005867 A	22-10-2001	
WO 02083676	A	24-10-2002	BR 0208756 A	11-05-2004
			CA 2443696 A1	24-10-2002
			CZ 20032721 A3	14-01-2004
			EE 200300499 A	15-12-2003
			WO 02083676 A1	24-10-2002
			EP 1381609 A1	21-01-2004
			SK 12522003 A3	04-05-2004
			US 2004127509 A1	01-07-2004
WO 03004465	A	16-01-2003	BR 0210858 A	29-06-2004
			CA 2452625 A1	16-01-2003
			WO 03004465 A2	16-01-2003
			EP 1406903 A2	14-04-2004
WO 03080615	A	02-10-2003	WO 03080615 A1	02-10-2003

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2004/003102

<b>A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> IPK 7 C07D487/04 A01N43/90		
Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b>		
Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C07D A01N		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 02/02563 A (AMERICAN HOME PROD) 10. Januar 2002 (2002-01-10) Zusammenfassung; Beispiel 52	1-6
Y	EP 0 550 113 A (SHELL INT RESEARCH) 7. Juli 1993 (1993-07-07) Zeilen 45 und 47 in der Tabelle I Zusammenfassung; Anspruch 1	1-9
Y	US 6 284 762 B1 (PFRENGLE WALDEMAR) 4. September 2001 (2001-09-04) Zusammenfassung; Anspruch 1; Beispiele 15,20,29,42	1-9
----- -/--		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen         </div> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie         </div> </div>		
<div style="display: flex;"> <div style="width: 50%;"> <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>*E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>*L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>*O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>*P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> </div> <div style="width: 50%;"> <p>*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>*Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>*Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </div> </div>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
20. Juli 2004		29/07/2004
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2260 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter  Guspanova, J

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCI/EP2004/003102

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 02/083676 A (BASF AG ; ALBERT GUIDO (DE); REHNIG ANNEROSE (DE); AMMERMANN EBERHARD) 24. Oktober 2002 (2002-10-24) Zeilen A-9 bis A-16 und A-33 bis A-40 in der Tabelle A Zeilen I-2 und I-10 bis I-15 in der Tabelle I Zusammenfassung; Anspruch 1 -----	1-9
Y	WO 03/004465 A (GRAMMENOS WASSILIOS ; RHEINHEIMER JOACHIM (DE); BASF AG (DE); GEWEHR M) 16. Januar 2003 (2003-01-16) Zusammenfassung; Anspruch 1; Tabelle A -----	1-9
P	WO 03/080615 A (GRAMMENOS WASSILIOS ; RHEINHEIMER JOACHIM (DE); BASF AG (DE); GEWEHR M) 2. Oktober 2003 (2003-10-02) Seite 5, Zeilen 6-28; Ansprüche 1,6; Tabellen 1-19 Zeilen A-77 bis A-79 in der Tabelle A Zusammenfassung -----	1-9

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/003102

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 0202563	A	10-01-2002	AU	7306201 A	14-01-2002
			BG	107277 A	30-01-2004
			BR	0112038 A	01-04-2003
			CA	2413802 A1	10-01-2002
			CZ	20024150 A3	17-09-2003
			EP	1307200 A2	07-05-2003
			HU	0300798 A2	28-07-2003
			JP	2004502691 T	29-01-2004
			NO	20026195 A	27-02-2003
			SK	18412002 A3	03-06-2003
			WO	0202563 A2	10-01-2002
			US	2002068744 A1	06-06-2002
<hr/>					
EP 0550113	A	07-07-1993	EP	0550113 A2	07-07-1993
			EP	0782997 A2	09-07-1997
			GR	3033916 T3	30-11-2000
			AT	159256 T	15-11-1997
			AT	192154 T	15-05-2000
			AU	667204 B2	14-03-1996
			AU	3043592 A	01-07-1993
			BR	9205172 A	06-07-1993
			CA	2086404 A1	01-07-1993
			CN	1075144 A ,B	11-08-1993
			CN	1141119 A ,B	29-01-1997
			DE	69222746 D1	20-11-1997
			DE	69222746 T2	12-02-1998
			DE	69230977 D1	31-05-2000
			DE	69230977 T2	09-11-2000
			DK	550113 T3	09-02-1998
			DK	782997 T3	07-08-2000
			ES	2108727 T3	01-01-1998
			ES	2147411 T3	01-09-2000
			GR	3025920 T3	30-04-1998
			HK	1010105 A1	23-06-2000
			HU	63305 A2	30-08-1993
			IL	104244 A	13-07-1997
			JP	3347170 B2	20-11-2002
			JP	5271234 A	19-10-1993
			NZ	245581 A	26-07-1995
			PL	297160 A1	06-09-1993
			PL	171579 B1	30-05-1997
			PT	782997 T	29-09-2000
			RU	2089552 C1	10-09-1997
			SG	47563 A1	17-04-1998
			US	5593996 A	14-01-1997
			ZA	9210043 A	28-07-1993
<hr/>					
US 6284762	B1	04-09-2001	AT	239727 T	15-05-2003
			AT	228133 T	15-12-2002
			AU	752669 B2	26-09-2002
			AU	3098599 A	18-10-1999
			AU	735730 B2	12-07-2001
			AU	6867198 A	11-11-1998
			BG	64197 B1	30-04-2004
			BG	103805 A	30-06-2000
			BR	9808531 A	23-05-2000
			BR	9909009 A	28-11-2000
			CA	2287470 A1	22-10-1998

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/003102

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
US 6284762	B1	CA 2324154 A1	30-09-1999	
		CN 1302299 T	04-07-2001	
		CZ 20003472 A3	16-01-2002	
		CZ 292092 B6	16-07-2003	
		DE 69814375 D1	12-06-2003	
		DE 69814375 T2	24-12-2003	
		DE 69903988 D1	02-01-2003	
		DE 69903988 T2	27-03-2003	
		DK 975635 T3	02-06-2003	
		DK 945453 T3	16-12-2002	
		EA 2906 B1	31-10-2002	
		EA 3281 B1	24-04-2003	
		EE 9900486 A	15-06-2000	
		EP 0975635 A1	02-02-2000	
		EP 0945453 A1	29-09-1999	
		EP 1066291 A1	10-01-2001	
		ES 2188094 T3	16-06-2003	
		HU 0001993 A2	28-10-2000	
		HU 0101751 A2	28-10-2001	
		IL 132238 A	29-05-2003	
		JP 11322750 A	24-11-1999	
		JP 2001520650 T	30-10-2001	
		JP 2003522100 T	22-07-2003	
		NO 994973 A	13-10-1999	
		NZ 500143 A	29-06-2001	
		PL 343176 A1	30-07-2001	
		PT 945453 T	31-03-2003	
		SI 975635 T1	31-10-2003	
		SK 141499 A3	11-09-2001	
		WO 9948893 A1	30-09-1999	
		ZA 200005867 A	22-10-2001	
WO 02083676	A	24-10-2002	BR 0208756 A	11-05-2004
			CA 2443696 A1	24-10-2002
			CZ 20032721 A3	14-01-2004
			EE 200300499 A	15-12-2003
			WO 02083676 A1	24-10-2002
			EP 1381609 A1	21-01-2004
			SK 12522003 A3	04-05-2004
US 2004127509 A1	01-07-2004			
WO 03004465	A	16-01-2003	BR 0210858 A	29-06-2004
			CA 2452625 A1	16-01-2003
			WO 03004465 A2	16-01-2003
			EP 1406903 A2	14-04-2004
WO 03080615	A	02-10-2003	WO 03080615 A1	02-10-2003